

# 대한민국 특허청

## KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Intellectual  
Property Office.

출원번호 : 10-2003-0019388  
Application Number

출원년월일 : 2003년 03월 28일  
Date of Application MAR 28, 2003

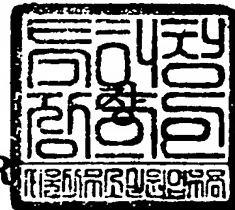
출원인 : 한국원자력연구소 외 1명  
Applicant(s) KOREA ATOMIC ENERGY RESEARCH INSTITUTE, et al.



2003      06      월      16      일  
          년      월      일

특      허      청

COMMISSIONER



## 【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.03.28
【발명의 명칭】	LiCl-Li <sub>2</sub> O 용융염계를 이용하여 산화물 핵연료로부터 핵연료 금속을 제조하는 방법, 상기 방법을 구현하기 위한 환원전극, 및 상기 환원전극을 포함하는 환원장치
【발명의 영문명칭】	Method for electrolytic reduction of oxide spent fuel in LiCl-Li <sub>2</sub> O, cathode electrode assembly for applying the method, and device having the cathode electrode
【출원인】	
【명칭】	한국원자력연구소
【출원인코드】	3-1998-007760-9
【출원인】	
【명칭】	한국수력원자력 주식회사
【출원인코드】	1-2001-015087-2
【대리인】	
【성명】	이원희
【대리인코드】	9-1998-000385-9
【포괄위임등록번호】	2002-039963-1
【포괄위임등록번호】	2001-025055-1
【발명자】	
【성명의 국문표기】	서중석
【성명의 영문표기】	SEO, Chung Seok
【주민등록번호】	561225-1408814
【우편번호】	305-503
【주소】	대전광역시 유성구 송강동 한마을 APT 113-507
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	허진목
【성명의 영문표기】	HUR, Jin Mok
【주민등록번호】	680811-1841012

【우편번호】	305-340
【주소】	대전광역시 유성구 도룡동 공동관리 APT 9-302
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	최인규
【성명의 영문표기】	CHOI, In Kyu
【주민등록번호】	520728-1231711
【우편번호】	305-755
【주소】	대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 122-1201호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	박성원
【성명의 영문표기】	PARK, Seong Won
【주민등록번호】	541105-1029310
【우편번호】	305-503
【주소】	대전광역시 유성구 송강동 한마을APT 113-407
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	박현수
【성명의 영문표기】	PARK, Hyun Soo
【주민등록번호】	460604-1029516
【우편번호】	305-761
【주소】	대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 305-1504호
【국적】	KR
【공개형태】	간행물 발표
【공개일자】	2002. 10. 24
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 이원희 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 29,000 원
【가산출원료】	2 면 2,000 원

【우선권주장료】	0	건	0	원
【심사청구료】	10	항	429,000	원
【합계】	460,000			원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통 2. 공지에외적용대상(신규성상 실의예외, 출원시의특례)규정을 적용받 기 위한 증명서류_1 통			

## 【요약서】

## 【요약】

본 발명은 LiCl 용융염계를 전해질로서 구비한 전기화학적 금속 환원장치를 이용하여 금속 산화물로부터 금속을 제조하는 방법에 있어서, 상기 LiCl 용융염계로서 LiCl-Li<sub>2</sub>O 용융염계를 이용하여 산화물 핵연료로부터 핵연료 금속을 제조하는 방법, 그 방법을 구현하기 위한 환원전극, 및 상기 환원전극을 포함하는 환원장치에 관한 것으로서,

본 발명에 따르면, Li 금속을 이용한 산화물 핵연료의 금속전환 공정 및 Li 회수공정이 통합되어 공정이 단순화되고, 산화성이 큰 Li 금속의 이용배제로 인해 공정의 안전성이 향상되고, 산화물 핵연료의 금속 전환율을 99%이상으로 할 수 있다.

## 【대표도】

도 1

## 【색인어】

LiCl-Li<sub>2</sub>O 용융염

## 【명세서】

## 【발명의 명칭】

LiCl-Li<sub>2</sub>O 용융염계를 이용하여 산화물 핵연료로부터 핵연료 금속을 제조하는 방법, 상기 방법을 구현하기 위한 환원전극, 및 상기 환원전극을 포함하는 환원장치  
 {Method for electrolytic reduction of oxide spent fuel in LiCl-Li<sub>2</sub>O, cathode electrode assembly for applying the method, and device having the cathode electrode}

## 【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명에 따른 산화물 핵연료로부터 핵연료 금속을 제조하기 위한 환원전극의 개략도이다.

도 2는 도 1의 A-A라인의 단면을 위에서 본 도면이다.

도 3은 본 발명에 따른 산화물 핵연료로부터 핵연료 금속을 제조하기 위한 환원장치의 개략도이다.

도 4는 도 3의 B-B라인의 단면을 위에서 본 도면이다.

도 5는 본 발명에 따른 환원장치에 -2.5920 V 이하의 전압을 인가한 경우의 전위변화도를 나타낸 그래프이다.

## &lt;도면의 주요부에 대한 부호의 설명&gt;

10: 주입부

20: 외부관

30: 다공성 마그네시아 필터

40: 산화물 핵연료

50: 고체전극

60: 알루미나 튜브

100: 환원전극

200: 산화전극

300: 기준전극

400: 주입부

500: 반응조

600: 알루미나 도가니

700: 공급관

800: 배출관

**【발명의 상세한 설명】****【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<14> 본 발명은 LiCl 용융염계를 전해질로서 구비한 전기화학적 금속 환원장치를 이용하여 금속 산화물로부터 금속을 제조하는 방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 상기 LiCl-Li<sub>2</sub>O 용융염계를 이용하여 산화물 핵연료로부터 핵연료 금속을 제조하는 방법에 관한 것이다.

<15> 전기화학적 금속 환원장치는 환원전극, 산화전극, 및 전해질을 구비하여 금속 산화물로부터 금속을 환원시키는 장치이다.

<16> 미국의 알곤 국립연구소(Argonne National Laboratory)는 상기 전기화학적 금속 환원장치를 이용하여 산화물 사용후핵연료로부터 핵연료 금속으로 회수하는

방법을 확립하였는데, 구체적으로는, 산화물 사용후핵연료를 고온 염화리튬(LiCl) 용융염계에서 핵연료 금속으로 전환하고, 악티나이드 원소를 일괄 회수하여 IFR 핵연료주기에 재순환하는 개념을 확립하였다. 상기 연구소는 고온의 염화리튬 용융염계에서 산화물 사용후핵연료를 핵연료 금속으로 전환하는 기술에 대한 심층적인 검토를 수행한 결과, 반응온도 및 부식성 측면에서 LiCl-Li 용융염계를 이용하는 것이 유리하다는 결론을 내린 바 있다.

<17> 즉, LiCl-Li 용융염계를 이용할 경우, Li 금속과 산화물 핵연료가 반응하여 핵연료 금속이 생성됨과 더불어  $\text{Li}_2\text{O}$ 가 생성되는데, 생성된  $\text{Li}_2\text{O}$ 가 LiCl 용융염계에 용해되는 특성으로 인해 금속전환율 향상과 더불어  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 전해특성을 이용하여 Li 금속을 회수하여 재사용이 가능하므로, 기술적 측면에서 다른 공정에 비해 큰 장점이 있다는 것이다.

<18> 그러나, 이와 같이 LiCl-Li 용융염계를 이용하여 산화물 핵연료로부터 핵연료 금속을 제조하는 방법은 다음과 같은 다양한 문제점이 있다.

<19> 첫째, 산화물 핵연료의 금속전환 단계에서 생성된  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 농도가 증가할 경우, 우라늄 또는 플루토늄 등의 핵연료 산화물의 금속전환율이 저하되게 되고, 기타 희토류 원소와의 부반응으로 복합 산화물 또는 복합염화물의 생성을 동반하는 문제점이 발생된다. 따라서, 금속전환 공정은  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 최종 농도를 3.2 wt% 이하의 제한된 반응조건에도 불구하고, 산화물 핵연료의 금속전환 시간이 80 시간 이상의 장시간이 소요되고, 금속전환율도 상대적으로 낮다는 단점이 있다.

<20> 둘째, Li 금속은 강한 산화성을 띄기 때문에 반응기 내부 뿐 아니라 반응기 외부도 극도로 제한된 불활성기체의 분위기를 유지하여야 한다.



- <21> 셋째, Li 금속은 용융염계에 대한 용해도 및 밀도가 극도로 낮아 LiCl-Li 용융염계의 형성이 용이하지 않다. 따라서, 일본 특허 제2000-292593에서와 같이 반응 중에 LiCl 용융염액 상부층에 부유된 Li 금속의 분산과 화학반응 촉진을 위해서 강제 교반 장치를 설치해야 된다.
- <22> 한편, 공정의 구성측면에서 금속전환 공정과 Li 금속 회수공정을 동시에 수행하기 위한 방안이 검토되고 있고, 그와 같은 방안으로서 일본특허 제2000-131489호가 있으나, 상기 발명은 금속전환 공정 및 Li 회수공정이 단순히 조합된 형태이며, 금속전환 반응 및 Li 회수반응을 개별적으로 수행하는 공정에 불과하다. 금속전환공정과 Li 회수 공정에서 발생된 문제점을 해결하지 못하고 있을 뿐 아니라 후속 공정과의 연계성 및 운전성 측면에서 큰 단점이 있는 것으로 판단된다.
- <23> 따라서, 상기 다양한 문제점들을 극복할 수 있는 새로운 방법이 요구되고 있는 실정이다.

**【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】**

- <24> 본 발명은 상기의 문제점을 극복하기 위해서 고안된 것으로서, 본 발명의 목적은 새로운 LiCl-Li<sub>2</sub>O 용융염계를 이용하여 산화물 핵연료의 금속전환 공정 및 Li 회수공정을 통합할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.
- <25> 본 발명의 다른 목적은 상기 방법을 구현할 수 있는 환원전극 및 환원전극을 구비한 환원장치를 제공하는 것이다.

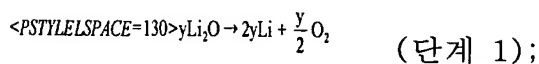
## 【발명의 구성 및 작용】

- <26>       상기 목적을 달성하기 위해서, 본 발명은 LiCl 용융염계를 전해질로서 구비한 전기 화학적 금속 환원장치를 이용하여 금속 산화물로부터 금속을 제조하는 방법에 있어서, 상기 LiCl 용융염계로서 LiCl-Li<sub>2</sub>O 용융염계를 이용하여 산화물 핵연료로부터 핵연료 금속을 제조하는 방법을 제공한다.
- <27>       본 발명은 또한, 산화물 핵연료 주입부; 상기 주입부와 연결되어 있는 외부관; 상기 외부관과 연결되어 있는 다공성 마그네시아 필터; 상기 외부관 및 필터 내부까지 연장되어 형성되며, 하부에 방사형의 날개가 형성되어 있는 고체전극; 및 상기 고체전극 중 방사형 하부 이외의 부분을 둘러싸고 있는 알루미나 튜브를 포함하는, 산화물 핵연료로부터 핵연료 금속을 제조하기 위한 환원전극을 제공한다.
- <28>       본 발명은 또한, 상기 환원전극; 상기 환원전극을 중심으로 하여 일정거리의 원주 상에 형성된 복수개의 산화전극; 상기 산화전극과 동일한 원주 상에 형성되며, 상기 산화전극 중 어느 두 개의 산화전극의 중앙지점에 형성된 기준전극; 전해질물질을 주입하기 위한 주입부; 상기 주입부로부터 주입된 LiCl-Li<sub>2</sub>O 용융염, 및 상기 환원전극, 산화전극, 기준전극, 및 LiCl-Li<sub>2</sub>O 용융염을 수용하고 있는 반응조를 포함하여 이루어진, 산화물 핵연료로부터 핵연료 금속을 제조하기 위한 환원장치를 제공한다.
- <29>       이하, 첨부된 도면을 참조로 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명한다.
- <30>       1) 본 발명은 LiCl-Li<sub>2</sub>O 용융염계를 전해질로서 구비한 전기화학적 금속 환원장치를 이용하여 산화물 핵연료로부터 핵연료 금속을 제조하는 방법에 관한 것이다. 전기화학적

금속 환원장치는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 범위 내에서 변경 사용될 수 있다.

<31> 하기 반응식 1은 본 발명에 따른 LiCl-Li<sub>2</sub>O 용융염계를 이용하여 우라늄 산화물 핵연료로부터 우라늄 금속을 제조하는 일 반응 메커니즘을 보여주는 것으로서, 본 발명은 우라늄 산화물 핵연료로부터 우라늄 금속을 제조하는 방법에 한정되는 것은 아니며, 동일한 메커니즘에 의해 다양한 핵연료 금속을 제조할 수 있다.

<32> 【반응식 1】



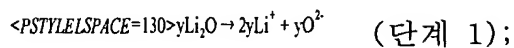
<33>  $\text{U}_x\text{O}_y + 2y\text{Li} \rightarrow x\text{U} + y\text{Li}_2\text{O} \quad (\text{단계 2});$

<34> 상기 반응식 1에서 알 수 있듯이, LiCl-Li<sub>2</sub>O 용융염계는 일정온도 및 전압하에서, 바람직하게는 600 내지 700??, 보다 바람직하게는 650℃의 온도, 및 -2.592 V이상의 전압하에서, Li<sub>2</sub>O가 전해반응을 통해 Li금속과 산소 기체가 발생되며(단계 1), 상기 단계 1에서 생성된 Li 금속이 우라늄 산화물과 반응하여 Li<sub>2</sub>O가 생성되고, 동시에 우라늄 금속이 생성되게 된다(단계 2).

<35> 이와 같이, LiCl-Li<sub>2</sub>O 용융염계를 이용하게 되면, 산화물 핵연료로부터 핵연료 금속을 얻을 수 있게 되며, 이와 동시에 Li<sub>2</sub>O가 재생성되어 LiCl 용융염계로 재순환되게 된다.

<36> 하기 반응식 2는 본 발명에 따른 LiCl-Li<sub>2</sub>O 용융염계를 이용하여 우라늄 산화물 핵 연료로부터 우라늄 금속을 제조하는 다른 일 반응 메커니즘을 보여주는 것이다.

<37> 【반응식 2】



<38>  $\text{U}_x\text{O}_y + z\text{e}^- + z\text{Li}^+ \rightarrow \text{Li}_z\text{U}_x\text{O}_y$  (단계 2); 및

<39>  $\text{Li}_z\text{U}_x\text{O}_y + (2y-z)\text{e}^- + (2y-z)\text{Li}^+ \rightarrow x\text{U} + 2y\text{Li}^+ + y\text{O}^{2-}$  (단계 3)

<40> 상기 반응식 2에서 알 수 있듯이, LiCl-Li<sub>2</sub>O 용융염계는 일정온도 및 전압하에서, 바람직하게는 600 내지 700℃, 보다 바람직하게는 650??의 온도 및 -2.592 V이하의 전압하에서, Li<sub>2</sub>O가 전해반응을 일으켜 Li 금속이온이 생성되고(단계 1), 생성된 Li 금속이온이 우라늄 산화물과 반응하여 리튬 우라네이트(lithium uranate)가 생성되고(단계 2), 생성된 리튬 우라네이트는 과잉의 Li 금속과 산소이온이 존재하는 조건에서 전해되어, 우라늄 금속이 생성됨과 동시에 산소이온이 발생된다.(단계 3). 단계 3에서 발생한 산소이온은 전기화학적 금속 환원장치의 산화전극에서 산소 기체로 외부로 배출되게 된다.

<41> 2) 본 발명은 산화물 핵연료 주입부; 상기 주입부와 연결되어 있는 외부관; 상기 외부관과 연결되어 있는 다공성 마그네시아 필터; 상기 외부관 및 필터 내부까지 연장되어 형성되며, 하부에 방사형의 날개가 형성되어 있는 고체전극; 및 상기 고체전극 중 방

사형 하부 이외의 부분을 둘러싸고 있는 알루미늄 튜브를 포함하는, 산화물 핵연료로부터 핵연료 금속을 제조하기 위한 환원전극에 관한 것이다.

<42> 도 1은 본 발명에 따른 산화물 핵연료로부터 핵연료 금속을 제조하기 위한 환원전극의 개략도이고, 도 2는 도 1의 A-A라인의 단면을 위에서 본 도면이다.

<43> 도 1에서 알 수 있듯이, 본 발명에 따른 환원전극(100)은, 전극의 상단부에 산화물 핵연료 주입부(10)가 구비되어 있고, 상기 산화물 핵연료 주입구(10)는 외부관(20)과 연결되어 있으며, 상기 외부관(20)은 다공성 마그네시아 필터(30)와 연결되어 있다. 따라서, 상기 주입부(10)로부터 주입된 산화물 핵연료(40)는 마그네시아 필터내(30)에 충전되게 된다.

<44> 상기 산화물 핵연료(40)는 평균입도가 약  $20\mu\text{m}$  정도로서 필터내의 충전은 균일한 밀도로, 바람직하게는  $2.8 \sim 2.9 \text{ g/cm}^3$ 의 밀도로 유지되는 것이 바람직하다.

<45> 상기 외부관(20)은 상기 미세한 산화물 핵연료(40)가 비산되지 않고 마그네시아 필터(30)내에 충전될 수 있도록 밀폐기능을 수행하는 것이다.

<46> 상기 마그네시아 필터(30)는 산화마그네슘을 재질로 하여 이루어진 것이 바람직하며, 기공의 평균직경은  $5 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ 이 바람직하다. 이와 같이 기공이 다수 형성된 마그네시아 필터(30)를 통해 Li 금속 및 산소이온이 자유롭게 유입 및 유출될 수 있으며, 따라서, 산화물 핵연료의 직접 금속 전환과 동시에, 생성된  $\text{Li}_2\text{O}$  또는 Li 금속이온이 환원전극에서 자발적으로 재순환할 수 있게 된다.

- <47> 또한, 상기 외부관(20) 및 필터(30) 내부까지 연장되어 고체전극(50)이 형성되어 있다. 상기 고체전극(50)은 상기 필터(30) 내부에 충전되는 산화물 핵연료(40) 층과 접하여 전극 연결부로서 기능하게 되며, 그 재질은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 스테인레스 스틸 재질이 바람직하다.
- <48> 도 2에서 알 수 있듯이, 상기 고체전극(50)은 전류밀도를 향상시키기 위해서, 그 하부가 방사형의 날개구조(55)로 형성되어 있다.
- <49> 또한, 상기 고체전극(50)의 둘레에는 알루미나 튜브(60)가 형성되어 있다. 상기 알루미나 튜브(60)는 반응기와의 통전을 방지하기 위한 것으로서, 고체전극(50) 중 방사형 날개구조(55)로 이루어진 하부 이외의 부분을 둘러싸고 있다.
- <50> 3) 본 발명은 전술한 환원전극; 상기 환원전극을 중심으로 하여 일정거리의 원주 상에 형성된 복수개의 산화전극; 상기 산화전극과 동일한 원주 상에 형성되며, 상기 산화전극 중 어느 두 개의 산화전극의 중앙지점에 형성된 기준전극; 전해질물질을 주입하기 위한 주입부; 상기 주입부로부터 주입된  $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$  용융염, 및 상기 환원전극, 산화전극, 기준전극, 및  $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$  용융염을 수용하고 있는 반응조를 포함하여 이루어진, 산화물 핵연료로부터 핵연료 금속을 제조하기 위한 환원장치에 관한 것이다.
- <51> 도 3은 본 발명에 따른 산화물 핵연료로부터 핵연료 금속을 제조하기 위한 환원장치의 개략도이고, 도 4는 도 3의 B-B라인의 단면을 위에서 본 도면이다.

- <52> 도 3 및 도 4에서 알 수 있듯이, 본 발명에 따른 환원장치는 중앙부에 환원전극(100)이 형성되어 있고, 상기 환원전극(100)을 중심으로 일정거리의 원주 상에 복수개의 산화전극(200)이 형성되어 있고, 상기 산화전극(200)과 동일한 원주 상에 기준전극(300)이 형성되어 있다.
- <53> 상기 환원전극(100)은 전술한 구조로 형성되며, 환원장치로부터 탈착이 가능하여 산화물 핵연료 분말 충전조작 및 환원된 금속의 회수가 가능하다. 보다 구체적으로는 반응이 종료되면 환원전극(100)을 기계적 조작으로 LiCl-Li<sub>2</sub>O 용융염 계면으로부터 용이하게 분리할 수 있고, 환원 장치 내부가 불화성 기체로 엄격히 제한된 분위기(산소 및 수분 농도 < 10 ppm)에서 냉각하여 핵연료 금속 분말의 산화반응을 방지하고 용융염 잔류량이 최소화된 금속분말을 회수할 수 있다.
- <54> 상기 산화전극(200)은 백금 등의 귀금속 전극, 마그네타이트 등의 세라믹 전극 등이 사용될 수 있으나, 고온의 양극 환경에 적합하고, 전지의 전류밀도를 향상을 위해서는 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, SnO 및 NiO와 같은 산화물 세라믹이 바람직하다. 상기 산화전극(200)은 복수개가 동일한 간격을 두고 형성되는데, 3개가 형성되는 것이 바람직하다.
- <55> 상기 기준전극(300)은 백금 전극이 바람직하나, 이에 한정되는 것을 아니고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 변경하여 형성할 수 있다. 상기 기준전극(300)은 도 4와 같이 상기 복수개의 산화전극(200) 중 어느 두 개의 중앙지점에 형성된다.

- <56>      상기 환원장치의 상부에는 전해질물질을 주입하기 위한 주입부(400)가 형성되어 있고, 상기 주입부(400)로부터 LiCl 및 Li<sub>2</sub>O가 주입되어 LiCl-Li<sub>2</sub>O 용융염계가 형성되는데, 용융염계에서 Li<sub>2</sub>O의 농도는 약 3wt%가 바람직하다.
- <57>      상기 환원전극, 산화전극, 기준전극, 및 LiCl-Li<sub>2</sub>O 용융염은 반응조(500)에 의해 수용되는데, 상기 반응조(500)는 외부 반응조(530) 및 내부 반응조(560)의 이중 구조로 이루어질 수 있으며, 외부 및 내부 반응조(530, 560) 사이에 알루미나 도가니(600)가 추가로 설치될 수 있다. 이때, 알루미나 도가니(600)는 외부의 가열로부터 발생하는 전기적 노이즈를 차단하는 기능을 한다.
- <58>      또한, 비활성 기체의 공급 및 배출을 위해서 공급관(700) 및 배출관(800)이 형성되어 있는데, 상기 공급관(700) 및 배출관(800)은 반응조(500) 내부의 비활성 분위기 유지는 물론 전해 및 금속전환단계에서 발생하는 산소기체를 반응기 외부로 배출하는 작용을 한다.
- <59>      이와 같은 본 발명에 따른 환원장치를 이용하여 산화물 핵연료로부터 핵연료 금속을 제조하는 방법은 다음과 같다.
- <60>      우선, 상기 반응조(500) 내부를 비활성 기체 분위기로 조성하고, 상기 주입부(400)를 통해 LiCl를 주입한 후, 반응조(500)를 300℃ 및 650℃의 온도로 가열하고 상기 공급관(700) 및 배출관(800)을 통해 아르곤가스의 공급하고 배출함으로써 LiCl에 흡착된 수분과 수화물을 완전히 제거한다.



- <61> LiCl의 녹는점( $613^{\circ}\text{C}$ )을 고려하여 반응조(500) 내부를  $600$  내지  $700^{\circ}\text{C}$ , 바람직하게는  $650^{\circ}\text{C}$ 로 유지하여 LiCl을 완전히 용융한 다음, 일정양의  $\text{Li}_2\text{O}$ , 바람직하게는 3wt%혼합하여 LiCl- $\text{Li}_2\text{O}$  용융염을 제조한다.
- <62> 그후, 상기 온도를 유지하면서 반응조(500) 내에 전압(P)을 인가하여 반응시킨다. 이때 인가되는 전압에 따라 반응 메커니즘은 상이하다.
- <63> 첫째,  $-2.5920\text{ V}$  이상의 전압을 인가하면, 전술한 반응식 1의 메커니즘에 의해 반응이 진행되어, 환원전극(100)에서는  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 전해반응으로 Li 금속이 생성되고, 생성된 Li금속이 환원전극에 전착됨과 동시에 산화물 핵연료와 반응하여 산화물 핵연료가 산화물 금속으로 전화되고, 산화전극(200)에서는  $\text{Li}_2\text{O}$ 전해반응과정에서 발생된 산소이온이 산화전극 표면에서 산소로 배출된다.
- <64> 이때, 반응초기의  $\text{Li}_2\text{O}$  농도변화는 공급 전류에 비례하여 감소하는 반면에 반응시간 15 시간 이후, 이론적인  $\text{Li}_2\text{O}$  소모량보다 적게 감소하는 경향을 나타내며, 이는 생성된  $\text{Li}_2\text{O}$ 가 LiCl 용융염계로 재순환(closed recycle)되는 것을 뒷받침한다. 그러므로, 반응식 1에 의해, 최종  $\text{Li}_2\text{O}$  농도는 산화전극의 전위상승을 방지하기 위해 약 0.5 wt% 이상 유지되어야 하고, 핵연료 금속의 전환율은 99.9 % 이상을 나타낸다.
- <65> 둘째,  $-2.5920\text{ V}$  이하의 전압을 인가하면, 전술한 반응식 2의 메커니즘에 의해 반응이 진행되어, 환원전극에서는  $\text{Li}_2\text{O}$  전해반응으로 Li 금속이온이 생성되고, 우라늄 산화물과 반응하여 리튬 우란네이드가 생성된다. 그리고 생성된 리튬 우란네이트는 전해반

응에 의해 우라늄 금속으로 전환된다. 산화전극(200)에서는 상기 전해반응에서 생성된 산소이온이 산화전극 표면에서 산소로 배출된다.

<66> 도 5는 본 발명에 따른 환원장치에 -2.5920 V 이하의 전압을 인가한 경우의 전위 변화도를 나타낸 그래프로서, 도 3에서 알 수 있듯이, 반응식 2의 리튬 우란네이트(lithium uranate)의 생성단계에서는 공급 전류에 비례하여  $\text{Li}_2\text{O}$  농도가 감소하는 현상을 나타내고 있다. 리튬 우란네이트(lithium uranate)의 전해에서는  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 농도가 거의 변화없이 일정하며, 핵연료 금속의 전환율은 99.0% 이상을 나타낸다.

<67> 그 후, 반응 종료단계에서, 상기 환원전극(100)을  $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$  용융염계면으로부터 분리하고, 금속분말의 재산화를 방지하기 위해서 상기 환원장치 내부에서 일정시간 동안 완전히 냉각하여 회수한 후, 금속분말을 1300℃의 온도에서 용융 및 냉각과정을 거쳐 주괴로 제조할 수 있다.

### 【발명의 효과】

<68> 상기 구성에 의한 본 발명에 따르면, Li 금속을 이용한 산화물 핵연료의 금속전환 공정 및 Li 회수공정이 통합되어 공정이 단순화되고, 산화성이 큰 Li 금속의 이용배제로 인해 공정의 안전성이 향상되고, 산화물 핵연료의 금속 전환율을 99%이상으로 할 수 있다.

<69> 그 외에, 고체전극을 방사형 구조를 제작하여 전류밀도가 향상되어 종래와 같은 강제 분산 및 교반을 필요성이 없고, 환원전극의 탈착이 가능하여 산화물 핵연료 분말의 충전작업 및 환원된 금속분말의 회수작업이 용이하다.

1020030019388

출력 일자: 2003/6/17

**【특허청구범위】****【청구항 1】**

LiCl 용융염계를 전해질로서 구비한 전기화학적 금속 환원장치를 이용하여 금속 산화물로부터 금속을 제조하는 방법에 있어서,

상기 LiCl 용융염계로서 LiCl-Li<sub>2</sub>O 용융염계를 이용하여 산화물 핵연료로부터 핵연료 금속을 제조하는 방법.

**【청구항 2】**

제 1항에 있어서,

상기 방법은 600 내지 700??의 온도범위, 및 -2.592 V이상의 전압하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

**【청구항 3】**

제 1항에 있어서,

상기 방법은 600 내지 700??의 온도범위, 및 -2.592 V이하의 전압하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

**【청구항 4】**

산화물 핵연료 주입부;

상기 주입부와 연결되어 있는 외부관;

상기 외부관과 연결되어 있는 다공성 마그네시아 필터;

상기 외부관 및 필터 내부까지 연장되어 형성되며, 하부에 방사형의 날개가 형성되어 있는 고체전극; 및

상기 고체전극 중 방사형 하부 이외의 부분을 둘러싸고 있는 알루미나 튜브를 포함하여 이루어진, 산화물 핵연료로부터 핵연료 금속을 제조하기 위한 환원전극.

**【청구항 5】**

제 4항에 있어서, 상기 다공성 마그네시아 필터는 기공 평균직경이  $5\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 환원전극.

**【청구항 6】**

제 4항에 있어서, 상기 다공성 마그네시아 필터는 산화마그네슘으로 이루어진 것을 특징으로 하는 환원전극.

**【청구항 7】**

제4항의 환원전극;

상기 환원전극을 중심으로 하여 일정거리의 원주 상에 형성된 복수개의 산화전극;

상기 산화전극과 동일한 원주 상에 형성되며, 상기 산화전극 중 어느 두 개의 산화전극의 중앙지점에 형성된 기준전극;

전해질물질을 주입하기 위한 주입부;

상기 주입부로부터 주입된  $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$  용융염; 및

상기 환원전극, 산화전극, 기준전극, 및  $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$  용융염을 수용하고 있는 반응조를 포함하여 이루어진, 산화물 핵연료로부터 핵연료 금속을 제조하기 위한 환원장치.

【청구항 8】

제 7항에 있어서, 환원전극은 탈착이 가능한 것을 특징으로 하는 환원장치.

【청구항 9】

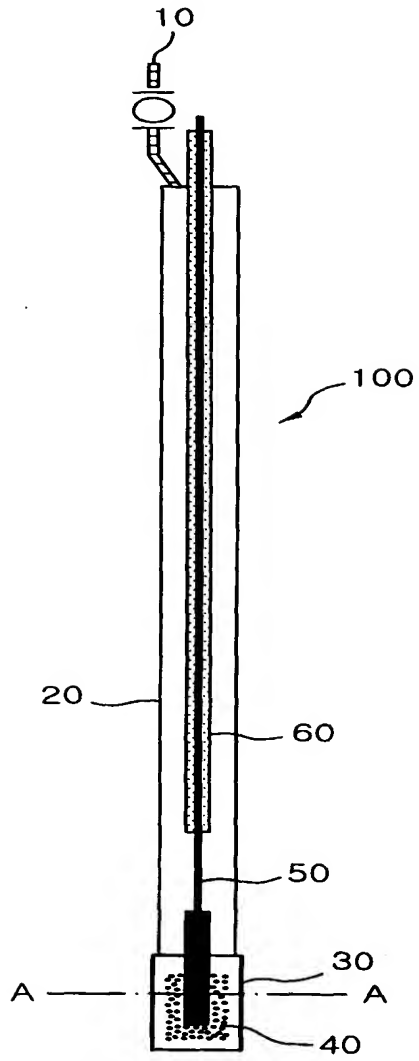
제 7항에 있어서, 산화전극은  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{SnO}$  및  $\text{NiO}$ 으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 산화물 세라믹인 것을 특징으로 하는 환원장치.

【청구항 10】

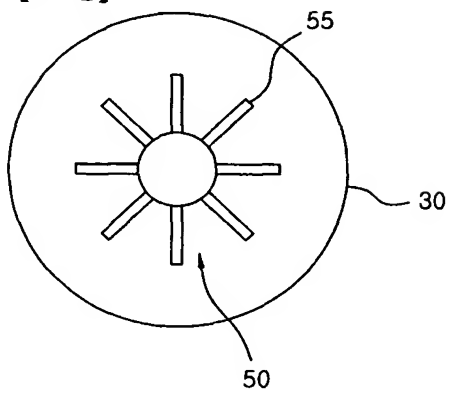
제 7항에 있어서, 상기 반응조는 내부 반응조 및 외부 반응조의 이중 구조로 형성되어 있으며, 상기 내부 반응조 및 외부 반응조 사이에 알루미나 도가니가 삽입되어 있는 것을 특징으로 하는 환원장치.

【도면】

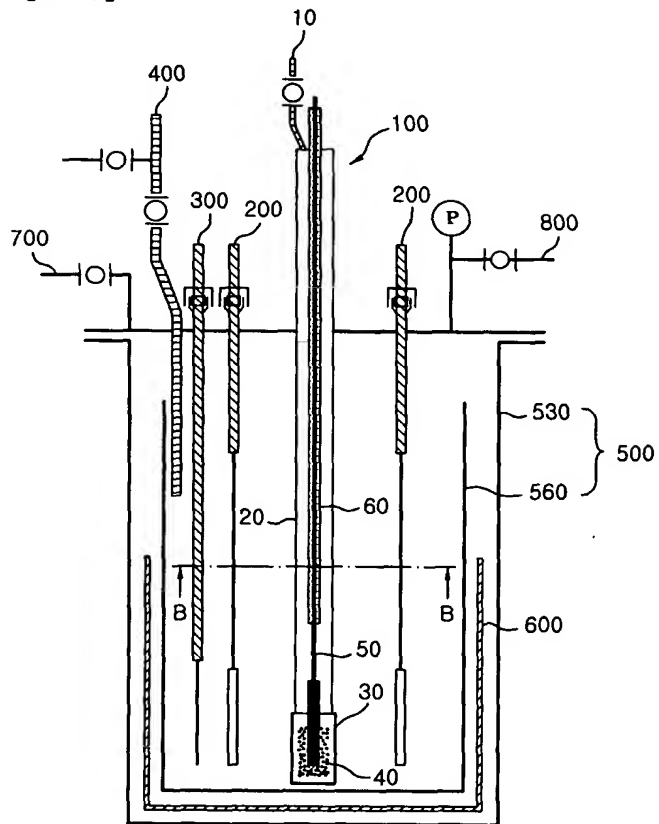
【도 1】



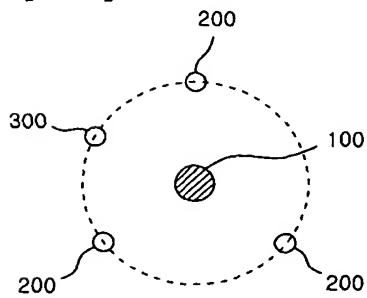
【도 2】



【도 3】



【도 4】





【도 5】

